

09.12.99

## 日 本 国 特 許 庁

JP99/6891

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 FEB 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年12月11日

09/622001

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第353622号

出 願 人  
Applicant(s):

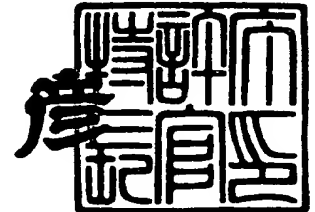
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3094670

【書類名】 特許願

【整理番号】 P98DC074

【提出日】 平成10年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07B 41/00  
C07C 67/347

【発明の名称】 イミド化合物触媒を用いた有機化合物の製造法

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市別所本町 19-21

    【氏名】 石井 康敬

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市藤白台 3丁目 1番地 B20-206号

    【氏名】 岩浜 隆裕

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市新在家中の町 6-20

    【氏名】 中野 達也

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

    【代表者】 児島 章郎

【代理人】

    【識別番号】 100101362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 幸久

    【電話番号】 06-242-0320

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 053718

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

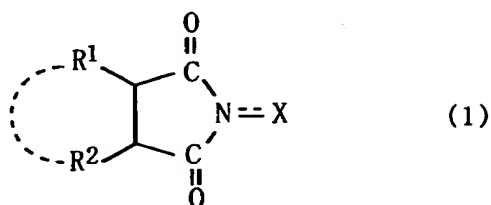
【書類名】 明細書

【発明の名称】 イミド化合物触媒を用いた有機化合物の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示す。前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい) で表されるイミド化合物触媒と、酸素及び／又は該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下、(A) (A1) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物、(A2) カルボニル基含有化合物及び (A3) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物から選択された安定なラジカルを生成可能な化合物と、(B) (B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物及び (B3) ヘテロ原子含有化合物から選択されたラジカル捕捉性化合物 (但し、化合物 (A) として1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体を用いる場合には、前記 (B1) 及び (B3) から選択されたラジカル捕捉性化合物) とを反応させて、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を得ることを特徴とする有機化合物の製造法。

【請求項 2】 分子状酸素の存在下、式 (1) で表されるイミド化合物を触

媒とし、(A11) 下記式 (2)

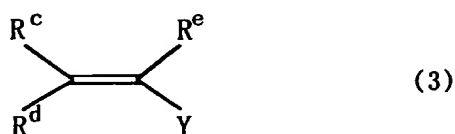
【化 2】



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるアルコールと、(B11) 下記式 (3)

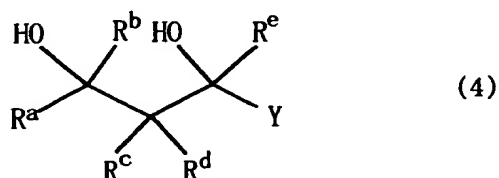
【化 3】



(式中、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示し、 $\text{Y}$ は電子吸引性基を示す。 $\text{R}^c$ と $\text{R}^d$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよく、 $\text{R}^c$ と $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^d$ と $\text{Y}$ は、それぞれ互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される活性オレフィンとを反応させて、下記式 (4)

【化 4】



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{Y}$ は前記に同じ)

で表される 1, 3-ジヒドロキシ化合物を得る請求項 1 記載の有機化合物の製造法。

【請求項 3】 金属化合物を助触媒として用いる請求項 1 又は 2 記載の有機

化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イミド化合物触媒を用いた有機化合物の製造法、より詳細には、特定のイミド化合物と該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下で2つの化合物を反応させ、ラジカル機構により付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素-炭素二重結合などを有する不飽和化合物やヘテロ原子含有化合物に種々の化合物を付加させて有用な有機化合物を得る方法が知られている。例えば、塩基の存在下、マロン酸ジエステルなどの活性メチレン化合物とアクリロニトリルなどの電子吸引基を有するオレフィンとを反応させると、求核的な付加反応により炭素-炭素結合が形成されて付加生成物が得られる（マイケル付加反応）。また、酸又は塩基の存在下で2種のカルボニル化合物を処理すると、一方のカルボニル化合物が他方のカルボニル化合物に求核的に付加して、炭素-炭素結合が形成され、アルドール縮合物が得られる。

【0003】

しかし、これらの方法は、通常、酸又は塩基の存在下で反応が実施されるため、酸や塩基に弱い置換基を有する化合物に対しては適用できない。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子などに、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3級炭素原子などを結合させることは困難である。

【0004】

一方、ラジカル機構による炭素-炭素二重結合への付加反応や炭素-炭素結合を形成するカップリング反応も知られている。しかし、温和な条件下で、例えば分子状酸素により効率よく付加又は置換反応生成物又はその酸化生成物を得る方法はほとんどない。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、温和な条件下、付加又は置換反応により有機化合物を効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子に、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3級炭素原子などを結合できる有機化合物の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、アルコールと不飽和化合物と酸素から、対応する1, 3-ジヒドロキシ化合物を収率よく得る方法を提供することにある。

## 【0006】

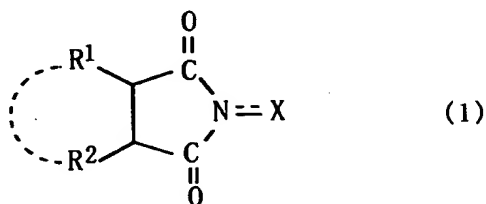
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造のイミド化合物を触媒として用いると、酸素及び／又は前記イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下、安定なラジカルを生成可能な化合物とラジカル捕捉性化合物との反応により、温和な条件下で対応する付加又は置換反応生成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

## 【0007】

すなわち、本発明は、下記式(1)

## 【化5】



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素

原子又はヒドロキシル基を示す。前記  $R^1$ 、 $R^2$ 、又は  $R^1$  及び  $R^2$  が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示される N-置換環状イミド基がさらに 1 又は 2 個結合していてもよい) で表されるイミド化合物触媒と、酸素及び／又は該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下、(A) (A1) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物、(A2) カルボニル基含有化合物及び (A3) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物から選択された安定なラジカルを生成可能な化合物と、(B) (B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物及び (B3) ヘテロ原子含有化合物から選択されたラジカル捕捉性化合物 (但し、化合物 (A) として 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体を用いる場合には、前記 (B1) 及び (B3) から選択されたラジカル捕捉性化合物) とを反応させて、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を得ることを特徴とする有機化合物の製造法を提供する。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

## 【イミド化合物】

本発明では、触媒として前記式 (1) で表されるイミド化合物を用いる。式 (1) において、置換基  $R^1$  及び  $R^2$  のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数 1~10 程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数 1~6 程度、特に炭素数 1~4 程度の低級アルキル基が挙げられる。

## 【0009】

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数 1~10 程



度、好ましくは炭素数 1～6 程度、特に炭素数 1～4 程度の低級アルコキシ基が含まれる。

#### 【0010】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が 1～10 程度のアコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が 1～6 程度、特に 1～4 程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

#### 【0011】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数 1～6 程度のアシル基が例示できる。

#### 【0012】

前記置換基  $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なってもよい。また、前記式 (1) において、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は 5～12 員環、特に 6～10 員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

#### 【0013】

前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

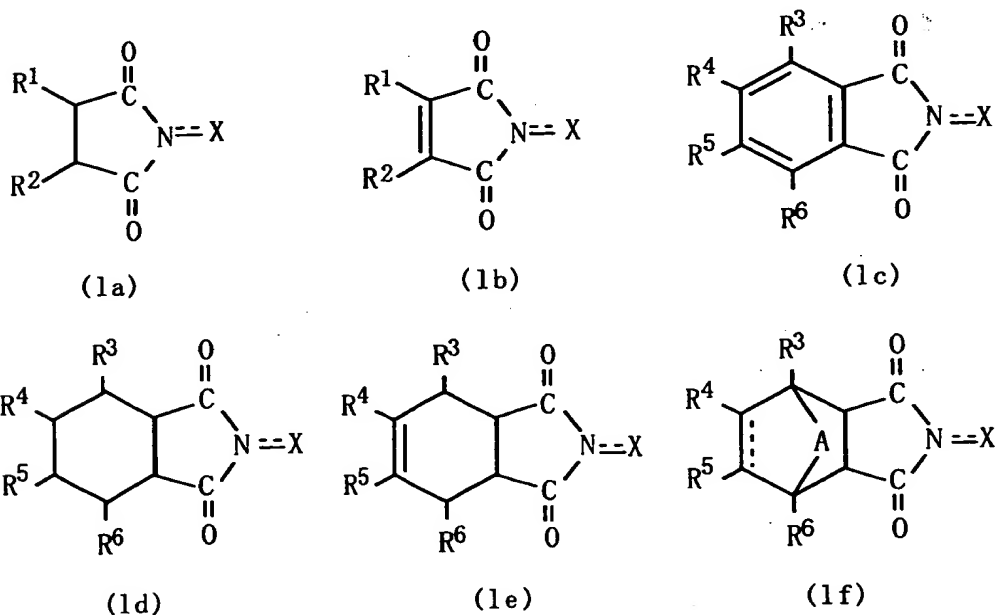
【0014】

前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい。例えば、 $R^1$ 又は $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

【0015】

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

【化6】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基

、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ は前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の5～12員環が好ましい。

#### 【0016】

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

#### 【0017】

式(1)で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン $NH_2OH$ とを反応させ、酸無水物基の開環及び

閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

【0018】

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸\*(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントトラカルボン酸 1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリト酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0019】

特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

【0020】

式(1)で表されるイミド化合物は一種又は二種以上使用できる。前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

【0021】

前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記安定なラジカルを生成可能な化合物(A)及びラジカル捕捉性化合物(B)のうち少量用いる方の化合物1モルに対して0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.4モル程度であり、0.05~0.35モル程度である場合が多い。

【0022】

[助触媒]

本発明の方法では、前記イミド化合物とともに、助触媒として金属化合物を用いてもよい。前記イミド化合物と金属化合物とを併用することにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

#### 【0023】

この金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1～15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Li、Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3～12族元素)が含まれる。なかでも、周期表5～11族元素、特に、6族、7族及び9族元素が好ましく、とりわけ、Mo、Co、Mnなどが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されないが、0～6価程度である場合が多い。

#### 【0024】

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物；有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、アルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル(アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O(アコ)、ホスフィン(

トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど)のリン化合物、 $\text{NH}_3$  (アンミン)、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  (ニトロ)、 $\text{NO}_3$  (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

## 【0025】

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、モリブデン化合物の例としては、水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸又はその塩、ケイモリブデン酸又はその塩などの無機化合物；モリブデンカルボニル、ビス(アセチルアセトナト)ジオキソモリブデン、クロロトリカルボニル( $\eta$ -シクロペンタジエニル)モリブデン、ジプロモビス( $\eta$ -シクロペンタジエニル)モリブデンなどの錯体等の0～6価のモリブデン化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト、バナジウム又はモリブデン化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、2価の金属化合物(例えば2価のコバルト化合物)と3価の金属化合物(例えば3価のコバルト化合物)とを組み合わせる用いることにより、目的化合物の収率や選択率を向上させることができる。

## 【0026】

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記化合物(A)及び化合物(B)のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.002～0.1モル程度であ

り、0.005～0.05モル程度である場合が多い。

【0027】

〔酸素、ラジカル発生剤〕

酸素としては、分子状酸素及び発生期の酸素の何れであってもよい。分子状酸素としては、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが有利である。酸素は前記化合物（A）及び化合物（B）のうち少量用いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい。

【0028】

本発明で用いるラジカル発生剤としては、広い意味に用い、前記イミド化合物の窒素原子に結合している酸素原子にラジカル（ $>\text{NO}\cdot$ ）を生成可能な物質であればよい。このようなラジカル発生剤として、例えば、ハロゲン（ヨウ素、臭素、塩素など）、過酸化物などのラジカル開始剤；一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物などの酸素原子含有ガス（酸化性ガス）；電極；アルデヒドなどの過酸化物前駆体などが挙げられる。なお、前記金属化合物はラジカル発生剤にも分類できる。これらのラジカル発生剤は1種又は2種以上混合して使用できる。前記ラジカル発生剤の使用量は触媒量であってもよいが、前記化合物（A）及び化合物（B）のうち少量用いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい。

酸素とラジカル発生剤とは何れか一方のみを用いてもよく、両者を併用してもよい。

【0029】

〔安定なラジカルを生成可能な化合物（A）〕

安定なラジカルを生成可能な化合物（A）には、（A1）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有する酸素原子含有化合物、（A2）カルボニル基含有化合物及び（A3）メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物が含まれる。これらの化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。

【0030】

酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物(A1)としては、(A1-1)第1級又は第2級アルコール、(A1-2)酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテルなどが例示できる。

前記第1級又は第2級アルコール(A1-1)には、広範囲のアルコールが含まれる。アルコールは、1価、2価又は多価アルコールの何れであってもよい。

#### 【0031】

第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1~30（好ましくは1~20、さらに好ましくは1~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

#### 【0032】

第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、2,3-ブタンジオールや2,3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数3~30（好ましくは3~20、さらに好ましくは3~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、2-シクロヘキセン-1-オールなどの3~20員（好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員）程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第2級アルコール；1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第2級アルコ



ールなどが含まれる。

### 【0033】

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール、シクロヘキサノールなどの脂環式第2級アルコール、1-フェニルエタノールなどの芳香族第2級アルコール）が含まれる。

### 【0034】

前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテル（A1-2）としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族エーテル類；アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル等の芳香族エーテル類；テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などが挙げられる。

### 【0035】

前記カルボニル基含有化合物（A2）には、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの環状ケトン類；ピアセチル（2, 3-ブタンジオン）、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサジオン、ピベンゾイル（ベンジル）、アセチルベンゾイル、シクロペンタン-1, 2-ジオン、シクロヘキサン-1, 2-ジオンなどの1, 2-ジカルボニル化合物（ $\alpha$ -ジケトン類など）；アセトイン、ベンゾインなどの $\alpha$ -ケトアルコール類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ヘキサナールなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキシルアルデヒドなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが含まれる。好ましいカルボニル基含有化合物は、鎖状ケトン類、1, 2-ジカルボニル化合物（ $\alpha$ -ジケトン類など）、 $\alpha$ -ケトアルコール類などのケトン類である。

### 【0036】

前記メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（A3）には、（A3-1

）環の構成単位としてメチン基（すなわち、メチン炭素－水素結合）を含む環状化合物、（A3-2）メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含まれる。

#### 【0037】

環状化合物（A3-1）には、（A3-1a）少なくとも1つのメチン基を有する橋かけ環状化合物、（A3-1b）環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（脂環式炭化水素など）などが含まれる。なお、前記橋かけ環状化合物には、2つの環が2個の炭素原子を共有している化合物、例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる。

#### 【0038】

橋かけ環状化合物（A3-1a）としては、例えば、デカリン、ビスクロ〔2. 2. 0〕ヘキサン、ビスクロ〔2. 2. 2〕オクタン、ビスクロ〔3. 2. 1〕オクタン、ビスクロ〔4. 3. 2〕ウンデカン、ビスクロ〔3. 3. 3〕ウンデカン、ツジヨン、カラン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、カンファー、ショウノウ酸、カンフェン、トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>3,8</sup>〕デカン、トリシクロ〔4. 2. 1. 1<sup>2,5</sup>〕デカン、エキソトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕デカン、エンドトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕デカン、トリシクロ〔4. 3. 1. 1<sup>2,5</sup>〕ウンデカン、トリシクロ〔4. 2. 2. 1<sup>2,5</sup>〕ウンデカン、エンドトリシクロ〔5. 2. 2. 0<sup>2,6</sup>〕ウンデカン、アダマンタン、1-アダマンタノール、1-クロロアダマンタン、1-メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、1-メトキシアダマンタン、1-カルボキシアダマンタン、1-メトキシカルボニルアダマンタン、1-ニトロアダマンタン、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕ドデカン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアセナフテン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロフェナレン、ペルヒドロインデン、キヌクリジンなどの2～4環式の橋かけ環状炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらの橋かけ環状化合物は、橋頭位（2環が2個の原子を共有している場合には接合部位に相当）にメチン炭素原子を有する。

#### 【0039】

環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）としては、1-メ

チルシクロペンタン、1-メチルシクロヘキサン、リモネン、メンテン、メントール、カルボメントン、メントンなどの、炭素数1~20（好ましくは1~10）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した3~15員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）は、環と前記炭化水素基との結合部位にメチン炭素原子を有する。

## 【0040】

メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）としては、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、3-メチルオクタンなどの炭素数4~20（好ましくは、4~10）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

## 【0041】

## 【ラジカル捕捉性化合物（B）】

ラジカル捕捉性化合物（B）には、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物が含まれる。これらの化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。

## 【0042】

不飽和化合物（B1）には、不飽和結合を有する広範囲の化合物が含まれる。このような化合物として、例えば、（B1-1）炭素-炭素不飽和結合の隣接位に電子吸引基を有する不飽和化合物〔活性オレフィン（電子不足オレフィン）などの活性不飽和化合物〕、（B1-2）炭素-炭素三重結合を有する化合物、（B1-3）芳香族性環を有する化合物、（B1-4）ケテン類、（B1-5）イソシアネート又はチオシアネート化合物などが例示できる。

## 【0043】

前記活性不飽和化合物（B1-1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アク

リル酸フェニル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチル、2-ペンテン酸メチル、2-オクテン酸メチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチル-1-プロペニルケトンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン類；プロペナル、クロトンアルデヒドなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリルアミドなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド類；N-（2-プロペニリデン）メチルアミン、N-（2-ブテニリデン）メチルアミンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和イミン類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレンなどのスチレン誘導体等の炭素-炭素不飽和結合の隣接位にアリール基が結合している化合物；ブタジエン、イソプレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエン、ビニルアセチレン、シクロペンタジエン誘導体などの共役ジエン類（二重結合と三重結合とが共役している化合物も含む）などが挙げられる。

## 【0044】

前記炭素-炭素三重結合を有する化合物（B1-2）としては、メチルアセチレン、1-ブチンなどが挙げられる。芳香族性環を有する化合物（B1-3）には、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族性炭素環を有する化合物；ピロール環、フラン環、チオフェン環などの芳香族性複素環を有する化合物などが含まれる。ケテン類（B1-4）には、ケテン、2-メチルケテンなどが含まれる。イソシアネート又はチオシアネート化合物（B1-5）には、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、フェニルチオシアネートなどが含まれる。

## 【0045】

メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（B2）としては、前記（A3）として例示した化合物などが挙げられる。反応においては、化合物（A3）及び化合物（B2）として同一の化合物を用いてもよい。

## 【0046】

ヘテロ原子含有化合物（B2）には、（B2-1）イオウ原子を有する化合物、（B2

-2) 窒素原子を有する化合物、(B2-3) リン原子を有する化合物、(B2-4) 酸素原子を有する化合物などが含まれる。イオウ原子を有する化合物(B2-1)としては、例えば、スルフィド類、チオール類などが挙げられる。窒素原子を有する化合物(B2-2)としては、例えば、アミン類などが挙げられる。リン原子を有する化合物(B2-3)としては、例えば、ホスファイト類などが挙げられる。また、酸素原子を有する化合物(B2-4)としては、例えば、N-オキシド類などが挙げられる。

## 【0047】

なお、本発明では、化合物(A)として1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体を用いる場合には、化合物(B)として前記(B1)及び(B3)から選択されたラジカル捕捉性化合物を用いる。この1, 2-ジカルボニル化合物としては、前記カルボニル基含有化合物(A2)として例示した1, 2-ジカルボニル化合物( $\alpha$ -ジケトン類など)が挙げられる。また、1, 2-ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元体には、前記カルボニル基含有化合物(A2)として例示した $\alpha$ -ケトアルコール類や、前記第1級又は第2級アルコール(A1-1)として例示したビシナルジオール類が含まれる。

## 【0048】

本発明の方法によれば、安定ラジカルを生成可能な化合物(A)とラジカル捕捉性化合物(B)の組み合わせに応じて付加又は置換反応生成物が生成する。

## 【0049】

例えば、前記化合物(A)として、酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物(A1)を用いる場合には、該酸素原子の隣接位が、不飽和化合物(B1)の不飽和結合を形成する原子(例えば、炭素原子)、メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物(B2)の該メチン炭素原子、又はヘテロ原子含有化合物(B3)の該ヘテロ原子に結合して付加又は置換反応生成物を与える。

## 【0050】

また、前記化合物(A)として、カルボニル基含有化合物(A2)を用いる場合には、カルボニル基とこのカルボニル基に隣接する原子との間の結合が切断され

、該カルボニル基を含む原子団（例えば、アシル基）が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して付加又は置換反応生成物を与える。さらに、安定ラジカルを生成可能な化合物（A）として、メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（A3）を用いる場合には、該メチン炭素原子が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して対応する付加又は置換反応生成物が生成する。

## 【0051】

通常、ラジカル捕捉性化合物（B）として、不飽和化合物（B1）を用いる場合には付加反応生成物が、メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物（B2）を用いる場合には置換反応生成物（例えば、カップリング生成物）が生成する。

## 【0052】

また、本発明の方法では、上記の付加又は置換反応生成物がさらに酸化された生成物が生成し得る。例えば、ラジカル捕捉性化合物（B）として不飽和化合物（B1）を用い、酸素の存在下で反応を行うと、不飽和結合を形成する2つの炭素原子のうち、一方の炭素原子に、前記のように化合物（A）に由来する基が結合するとともに、他方の炭素原子にヒドロキシル基が導入され得る。

## 【0053】

反応機構の詳細は必ずしも明らかではないが、前記イミド化合物に前記ラジカル発生剤や酸素が作用してイミド化合物の窒素原子に結合している酸素原子にラジカルが生成し、このラジカルが前記化合物（A）から水素を引き抜いて、化合物（A）のうち、化合物（A1）では酸素原子の隣接位の炭素原子に、化合物（A2）ではカルボニル炭素原子に、また化合物（A3）ではメチン炭素原子に、それぞれラジカルが生成し、これが化合物（B）の不飽和結合形成原子、メチン炭素原子又はヘテロ原子を攻撃し、次いで、条件により、上記の酸化が進行するものと推測される。

## 【0054】

本発明では、安定ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）とを適当に組み合わせて反応させることにより、種々の有機化合物を得る

ことができる。その 1 例を説明すると、例えば、分子状酸素の存在下、前記式 (1) で表されるイミド化合物を触媒とし、(A11) 下記式 (2)

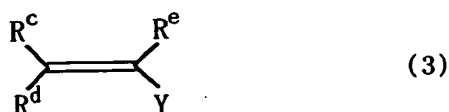
【化 7】



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるアルコールと、(B11) 下記式 (3)

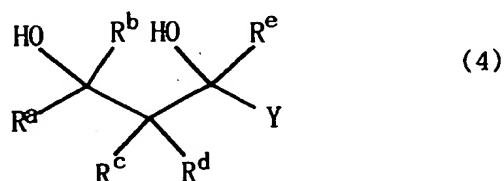
【化 8】



(式中、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示し、 $\text{Y}$ は電子吸引性基を示す。 $\text{R}^c$ と $\text{R}^d$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよく、 $\text{R}^c$ と $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^d$ と $\text{Y}$ は、それぞれ互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される活性オレフィンとを反応させると、下記式 (4)

【化 9】



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{Y}$ は前記に同じ)

で表される 1, 3-ジヒドロキシ化合物が生成する。

## 【0055】

$R^a$ 、 $R^b$ における炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1~20程度（好ましくは炭素数1~10程度、さらに好ましくは1~6程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数3~15程度の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチルなどの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有していてもよい。

## 【0056】

$R^a$ 、 $R^b$ における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。



## 【0057】

$R^a$ 、 $R^b$ が、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員程度の非芳香族性炭素環などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

## 【0058】

$R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ における炭化水素基としては、前記 $R^a$ 、 $R^b$ における炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は前記置換基を有していてもよい。好ましい炭化水素基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1～6程度（特に、炭素数1～4程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；フェニル基などが含まれる。

## 【0059】

$R^c$ と $R^d$ が互いに結合して隣接する炭素原子とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員程度の非芳香族性炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

## 【0060】

$R^c$ と $R^e$ が互いに結合して隣接する炭素-炭素結合とともに形成する環としては、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン環などの3～20員程度のシクロアルケン環などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

## 【0061】

電子吸引基Yとしては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基

などのアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基などのアシル基；シアノ基；カルボキシ基；カルバモイル、N，N-ジメチルカルバモイル基などの置換又は無置換カルバモイル基； $-CH=N-R$ （Rは、アルキル基など）；フェニル、ナフチル基などのアリール基；ビニル、1-プロペニル、エチニル基などの1-アルケニル基又は1-アルキニル基などが挙げられる。

## 【0062】

$R^d$ とYが互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに形成してもよい環には、例えば、シクロペンタジエン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などが挙げられる。

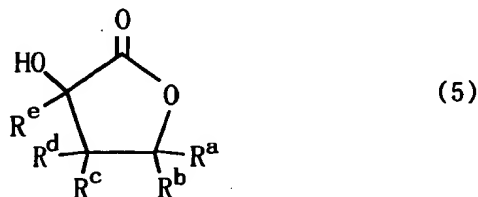
## 【0063】

式（2）で表されるアルコールの代表的な例としては、前記第1級又は第2級アルコール（A1-1）として例示した化合物などが挙げられ、また、式（3）で表される活性オレフィンの代表的な例としては、前記活性不飽和化合物（B1-1）として例示した化合物などが挙げられる。

## 【0064】

なお、反応で生成した前記式（4）で表される化合物において、Yがアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などのエステル基やカルボキシ基などの場合には、系内でさらに環化反応が進行して、下記式（5）

## 【化10】



（式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は前記に同じ）

で表されるフラノン誘導体（ $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体）が生成する。上記フラノン誘導体の収率は、例えば、前記助触媒の種類や量を調整したり、前記付加反応（又は、さらに酸化反応）の後、さらに熟成することにより向上できる。この

熟成期の反応温度は付加反応の反応温度より高く設定する場合が多い。また、前記フラノン誘導体は、式(4)で表される化合物を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。溶媒としては、特に限定されず、後述の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールなどを使用できる。この場合の反応温度は、例えば0～150℃、好ましくは30～100℃程度である。

## 【0065】

## [反応]

本発明において、反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

## 【0066】

安定なラジカルを生成可能な化合物(A)とラジカル捕捉性化合物(B)との比率は、両化合物の種類(価格、反応性)や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、化合物(A)を化合物(B)に対して過剰(例えば、2～50モル倍程度)に用いてもよく、逆に、化合物(B)を化合物(A)に対して過剰に用いてもよい。

## 【0067】

本発明の方法は比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度

は、前記化合物(A)及び化合物(B)の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0~300℃、好ましくは20~200℃、さらに好ましくは30~150℃程度であり、通常、40~100℃程度で反応する場合が多い。反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100 atm (例えば、1.5~80 atm)、好ましくは2~70 atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分~48時間程度の範囲から適当に選択できる。

#### 【0068】

反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

#### 【0069】

##### 【発明の効果】

本発明の方法によれば、温和な条件下、付加又は置換反応により有機化合物を効率よく製造できる。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子に、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3級炭素原子などを結合できる。さらに、アルコールと不飽和化合物と酸素から、対応する1, 3-ジヒドロキシ化合物を収率よく得ることができる。

#### 【0070】

##### 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0071】

##### 実施例1

アクリル酸エチル3ミリモル、2-プロパノール3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.015ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.045ミリモル、及びアセトニトリル1 mlの混

合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、50℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率35%で、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率35%で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は81%であった。

また、50℃で5時間攪拌した後、反応温度を70℃にしてさらに4時間攪拌したところ、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は71%となった。

#### 【0072】

##### 実施例2

アクリル酸エチル3ミリモル、2-プロパノール1ml、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.06ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、60℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率1%で、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率43%で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は53%であった。

#### 【0073】

##### 実施例3

メタクリル酸エチル3ミリモル、2-プロパノール4ml、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.015ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.045ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、70℃で5時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジメチルペンタン酸エチルが収率1%で、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -トリメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率65%で生成していた。メタクリル酸エチルの転化率は85%であった。

#### 【0074】

[ $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -トリメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンのスペクト

ルデータ]

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 1.46 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.10 (d, 1H,  $J=14\text{ Hz}$ ), 2.32 (d, 1H,  $J=14\text{ Hz}$ ), 2.91 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$ : 26.2, 29.0, 48.4, 74.9, 82.3, 178.6。

【0075】

#### 実施例 4

アダマンタン 3 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、バナジウムアセチルアセトナト (III) 0.06 ミリモル、及び酢酸 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、90℃で 6 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、ビアダマンチルが収率 2.7% で生成していた。

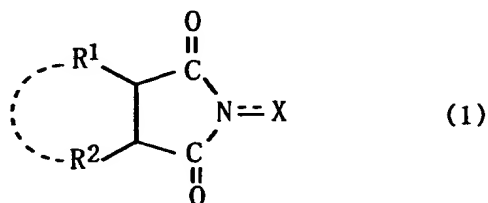
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温和な条件下、分子状酸素を利用した付加又は置換反応により有機化合物を効率よく製造する。

【解決手段】 分子状酸素の存在下、下記式(1)

【化1】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素原子などを示し、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるイミド化合物などを触媒とし、(A) (A1) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有する酸素原子含有化合物、(A2) カルボニル基含有化合物及び(A3) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物から選択された安定ラジカルを生成可能な化合物と、(B) (B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する炭化水素基を含有する化合物などから選択されたラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物(A)と化合物(B)との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を得る。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000002901  
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地  
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100101362  
【住所又は居所】 大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル2  
02 後藤特許事務所  
【氏名又は名称】 後藤 幸久



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地  
氏 名 ダイセル化学工業株式会社

